



### **Science Arts & Métiers (SAM)**

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>  
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/17954>

#### **To cite this version :**

Ludmila AUDOUIN, Xavier COLIN, Bruno FAYOLLE, Emmanuel RICHAUD, Jacques VERDU - Le vieillissement thermo-oxydant des polymères est-il modélisable ? - Matériaux & Techniques - Vol. 98, n°5, p.347-360 - 2010

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : [scienceouverte@ensam.eu](mailto:scienceouverte@ensam.eu)



# Comportement et endommagement / Behaviour and damage

## Le vieillissement thermo-oxydant des polymères est-il modélisable ?

L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, E. Richaud et J. Verdu

Arts et Métiers ParisTech, PIMM, 151 boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France  
e-mail : xavier.colin@paris.ensam.fr

### Mots-clés :

Polymères ; vieillissement ;  
thermo-oxydation ; modélisation  
cinétique

### Key words:

Polymers; ageing;  
thermal oxidation; kinetic  
modelling

**Résumé** – On a longtemps supposé que la modélisation cinétique du vieillissement des polymères en vue d'une prédiction non empirique de durée de vie était hors de portée pour deux raisons : l'hyper-complexité des mécanismes et l'hétérogénéité des réactions. Les arguments relatifs à ces deux aspects font ici l'objet d'un examen critique. La conclusion est que, grâce aux avancées récentes, en particulier à l'introduction de méthodes numériques, la modélisation est possible dans un certain nombre de cas importants sur le plan industriel.

**Abstract – Can polymer thermal oxidative ageing be modelled?** It has been supposed, for a long time, that kinetic modelling of polymer ageing for nonempirical lifetime prediction was out of reach for two main reasons: hypercomplexity of mechanisms and heterogeneity of reactions. The arguments relative to both aspects are examined here. It is concluded that, thanks to recent advances, especially the introduction of numerical methods, kinetic modelling is possible in various important practical cases.

Il existe une grande variété de modes de vieillissement des polymères (Fig. 1).

La thermo-oxydation est un mode de vieillissement particulièrement important que l'on rencontre dans pratiquement toutes les branches de l'activité humaine : des prothèses de hanche aux pièces de moteurs aéronautiques en passant par les pièces sous capot automobile, les isolants de câbles électriques, etc. Les mots « thermo-oxydation » ou « vieillissement thermique » évoquent généralement une exposition à température élevée, mais un polymère peut se thermo-oxyder à température ambiante. Il n'y a pas de seuil de température pour l'oxydation, simplement le processus est lent, éventuellement au point de ne manifester ses effets qu'après des dizaines d'années d'exposition. Cependant, il existe une grande variété d'applications (dans l'aéronautique, le nucléaire, le génie civil, etc.) où les durées de vies exigées sont justement de plusieurs dizaines d'années et où le besoin de méthodes fiables de prédiction de durée de vie est crucial.

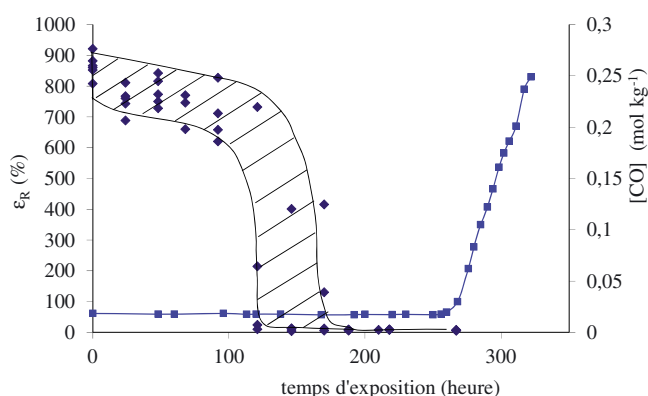
La thermo-oxydation des polymères à basse température est généralement caractérisée par une période d'induction (Fig. 2) pendant laquelle l'évolution de la structure est extrêmement lente et pratiquement inaccessible aux moyens d'analyse habituels : IR, RMN, DSC, etc. Or, le polymère peut se fragiliser pendant la période d'induction (Fig. 2). On comprend le besoin d'un modèle cinétique décrivant l'évolution des propriétés du matériau, d'essais de vieillissement accéléré pour identifier les paramètres du modèle et d'un critère de fin de vie pertinent.

On a longtemps cru que le problème pouvait être résolu par voie empirique, par exemple en utilisant des lois simples comme la loi d'Arrhenius, pour représenter le facteur d'accélération lié à la variation de température. Cependant, la loi d'Arrhenius s'applique à un processus élémentaire mais pas à un phénomène tel que le vieillissement, résultant d'un grand nombre d'actes chimiques différents [1].

Vieillissement physique :	→ Sans transfert de masse	→ Relaxation structurale
	→ Avec transfert de masse	→ Absorption de solvants
		→ Perte d'adjuvants
Vieillissement chimique	→ Thermique	
	→ Photochimique	
	→ Radiochimique	
	→ En milieu réactif (hydrolyse etc.)	
	→ Biochimique	

**Fig. 1. Modes de vieillissement des polymères.**

*Fig. 1. Ageing modes of polymers.*



**Fig. 2. Thermo-oxydation du PP non stabilisé. Variation de la concentration en carbonyles [CO] mesurée par IR et de l'allongement à la rupture mesuré par traction uniaxiale ( $\epsilon_R$ ) en fonction du temps d'exposition à 90 °C.**

*Fig. 2. Thermal oxidation of unstabilised PP. Variation of carbonyl concentration [CO] determined by IR and tensile ultimate elongation ( $\epsilon_R$ ) determined by uniaxial tensile test with exposure time at 90 °C.*

La seule voie raisonnable, ici, est la voie non empirique que l'on peut schématiser par la figure 3. Ici, le facteur temps intervient essentiellement sur les changements de structure à l'échelle moléculaire car la « cible » de l'oxydation, c'est un groupement d'atomes ou une liaison. Pour représenter l'effet du temps, nous disposons d'un outil théorique : la cinétique chimique. On trouvera des arguments plus détaillés en faveur de l'approche non empirique dans un de nos articles récents [2].

C'est cette étape clé qui a suscité le plus de travaux depuis les années 1930 (Fig. 4).

L'élaboration d'un modèle nécessite un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. On peut décrire l'évolution de la discipline comme une élimination progressive de ces hypothèses (Tab. 1).

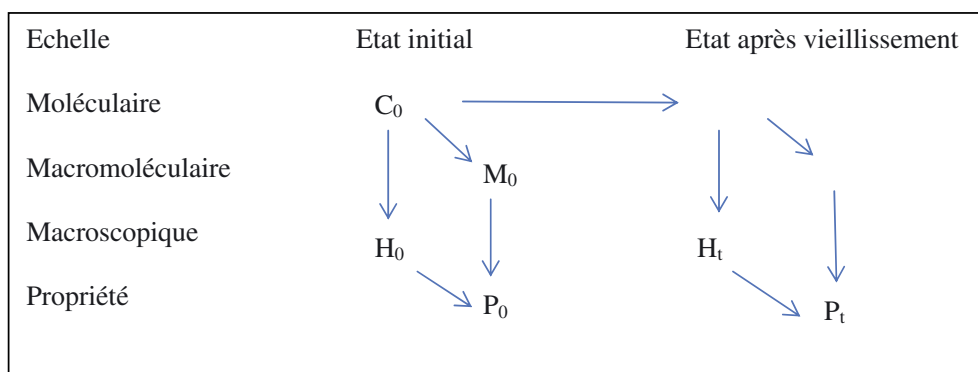
Il est intéressant d'observer que l'intérêt de la communauté s'est détourné de la ci-

nétique à la fin des années 70. Pourtant, des pionniers de la discipline Tobolsky et al. [3] avaient près d'un demi-siècle auparavant élaboré, selon l'approche classique (homogène), un modèle rendant compte du comportement et de l'effet des principaux facteurs. Ce modèle s'appuyait sur un schéma réactionnel très général (Fig. 5).

Ce schéma demeura ignoré de la communauté, même apparemment de son père fondateur, le prix Nobel Semenov [4]. De toute façon, de nombreux spécialistes pensaient que des schémas aussi simples ne pouvaient en aucun cas représenter la réalité dans laquelle des dizaines de produits différents se forment. Après une période de silence d'une quinzaine d'années, divers auteurs importants acquièrent la conviction que l'oxydation n'est pas modélisable parce qu'hétérogène et s'orientèrent vers des modèles globaux, dissociés des mécanismes et indépendants de leur complexité [5,6].

Ce changement radical de point de vue a eu le mérite de stimuler la réflexion et de faire apparaître de nouveaux enjeux de recherche, par exemple sur les critères d'homogénéité/hétérogénéité, et plus généralement sur les limites de validité de telle ou telle approche de modélisation.

Notre équipe s'est impliquée dans ce domaine dans les années 90. Après avoir redécouvert les modèles de Tobolsky [7] et analysé leurs propriétés générales [8], nous sommes parvenus à deux conclusions. Premièrement, la complexité et l'hétérogénéité ne sont pas nécessairement des obstacles rédhibitoires. Deuxièmement, la résolution numérique des systèmes d'équations différentielles constituant le schéma numérique, va amener des progrès considérables grâce à la suppression des hypothèses simplificatrices contestables pour la plupart. Nous allons voir comment cette réflexion nous



**Fig. 3. Stratégie de prédiction non empirique de la durée de vie.**

*Fig. 3. Strategy for non empirical lifetime prediction.*

~1860 : Premier brevet d'antioxydant du caoutchouc
1935 : Premier ouvrage de Semenov (URSS) sur la cinétique de réactions en chaîne
1946 : Schéma mécanistique standard d'oxydation : Bolland (GB) [9]
1950 : Schémas cinétiques de thermo et photo-oxydation : Tobolsky (USA) [3]
1950–1975 : Développements théoriques : Emanuel (URSS), Buchachenko (URSS), Denisov (URSS), Mayo (USA), Russell (USA) [10], Ingold (Canada), Charlesby (GB), etc.
1981–1982 : Premiers modèles avec couplage diffusion-réaction : Seguchi (Japon) et Davis (GB)
1986 : Premier modèle cinétique numérique : Sommersall et Guillet (Canada)
1993–1996 : Modèles hétérogènes : George (Australie), Gugumus (Suisse)
2001 : Premier modèle numérique couplant réaction et diffusion : Rincon-Rubio et al. (France) [11]

**Fig. 4. Dates clés de l'histoire de la modélisation cinétique de l'oxydation.**

*Fig. 4. Key dates of the history of oxidation kinetic modelling.*

**Tableau 1. Principales hypothèses simplificatrices et auteurs des modèles.**

*Table 1. Main simplifying hypotheses and authors of the models.*

Code	Hypothèse	Bolland [9]	Tobolsky [3]	Russell [10]	Decker [12]	Cunliffe [13]	Notre équipe [7,8,14,26]
U	Unicité du site réactif	oui	oui	non	oui	oui	non
H	Homogénéité	oui	oui	oui	oui	oui	oui
A	Constance de la vitesse d'amorçage	oui	non	oui	oui	oui	non
P	Stabilité des hydroperoxydes	oui	non	oui	oui	oui	non
C	Faible taux de conversion	oui	oui	oui	oui	oui	non
L	Longue chaîne cinétique	oui	non	oui	non	oui	non

Amorçage :	2 POOH	→ P° + PO <sub>2</sub> °	(k <sub>1</sub> )
Propagation 1 :	P° + O <sub>2</sub>	→ PO <sub>2</sub> °	(k <sub>2</sub> )
Propagation 2 :	PO <sub>2</sub> ° + PH	→ POOH + P°	(k <sub>3</sub> )
Terminaison :	PO <sub>2</sub> ° + PO <sub>2</sub> °	→ produits inactifs + O <sub>2</sub>	(k <sub>6</sub> )
$v = \frac{v_{\infty}}{(1 + A \exp - Kt)^2}$			

**Fig. 5. Schéma réactionnel (cas de l'amorçage bimoléculaire) et expression de la vitesse de formation des produits stables d'oxydation dans le modèle de Tobolsky [3].**

*Fig. 5. Mechanistic scheme (case of bimolecular initiation) and rate expression for the formation of stable oxidation products in Tobolsky's model [3].*

a conduits à reconsidérer les deux arguments principaux opposés à la modélisation : hyper-complexité et hétérogénéité, qui feront l'objet des deux chapitres suivants.

## 1 Hyper-complexité

Nous conviendrons ici que le terme « hyper-complexité » peut être utilisé dès lors qu'il est impossible d'établir un schéma mécanistique raisonnable ou que, ce schéma étant établi, le système d'équations qui en est dérivé est insoluble du fait de sa complexité ou que certains paramètres sont hors de portée. On peut distinguer deux sources possibles d'hyper-complexité liées, d'une part, à la grande diversité des structures pour une famille donnée de polymères, et d'autre part, des produits d'oxydation pour un polymère donné.

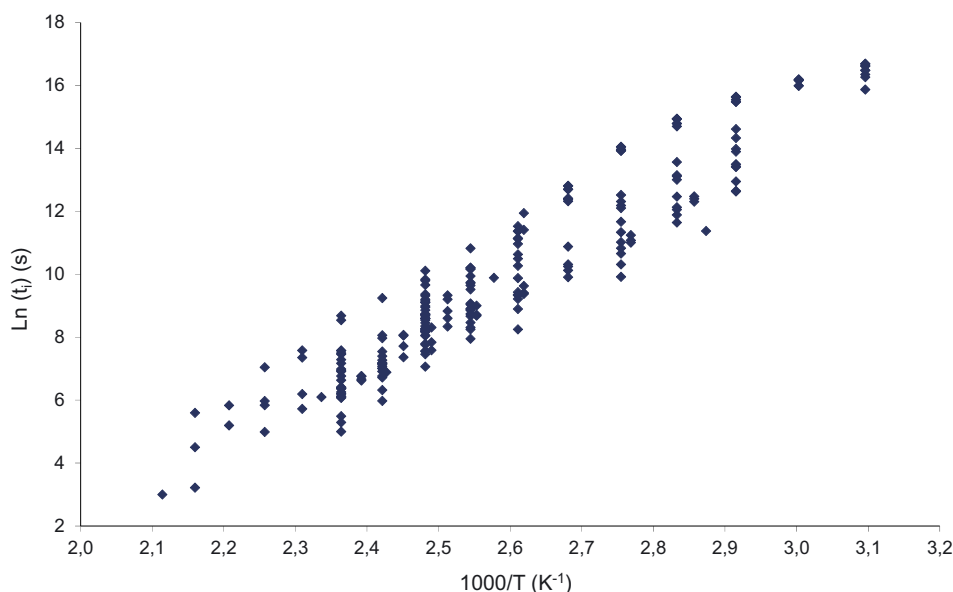
### 1.1 Diversité des structures

Considérons par exemple la famille des polyéthylènes (PE). On sait que deux échantillons de PE peuvent différer par la distribution des masses molaires, par la nature et le taux de ramification, par la nature et la concentration des irrégularités structurales et impuretés (doubles liaisons, groupements greffés au cours de la polymérisation ou de la mise en forme, restes de catalyseur, etc.) et par la morphologie (orientation, cristallinité). De nombreux travaux, dans le demi-siècle passé, se sont attachés à montrer l'effet de ces différences sur le vieillissement. On pourrait en conclure que chaque échantillon de PE est un cas particulier. Dans un tel cas, la démarche de modélisation cinétique serait d'une lourdeur dissuasive car peu de données expérimentales seraient capitalisables. Jusqu'au tournant du siècle, aucun

auteur, à notre connaissance, n'avait tenté de prendre le problème à l'envers, autrement dit de s'attacher à mettre en évidence d'éventuelles caractéristiques communes à tous les membres d'une famille donnée. L'intérêt d'une telle approche s'est imposé à nous, d'abord dans le cadre d'une étude du polypropylène [7, 22, 23], puis du polyéthylène [24, 25]. Nous avons choisi d'aborder le problème par une compilation des valeurs de temps d'induction ( $t_i$ ) dont l'intérêt est d'être facile à déterminer graphiquement sur les courbes cinétiques, presque indépendamment de la grandeur étudiée (oxygène absorbé, carbonyles, oxygène greffé, etc.) et peu sensible aux variations de paramètres expérimentaux comme par exemple l'épaisseur des échantillons. Les graphes d'Arrhenius du temps d'induction pour le PP non stabilisé (Fig. 6) ou pour le PE non stabilisé (Fig. 7), révèlent le caractère quasi universel du comportement de ces polymères.

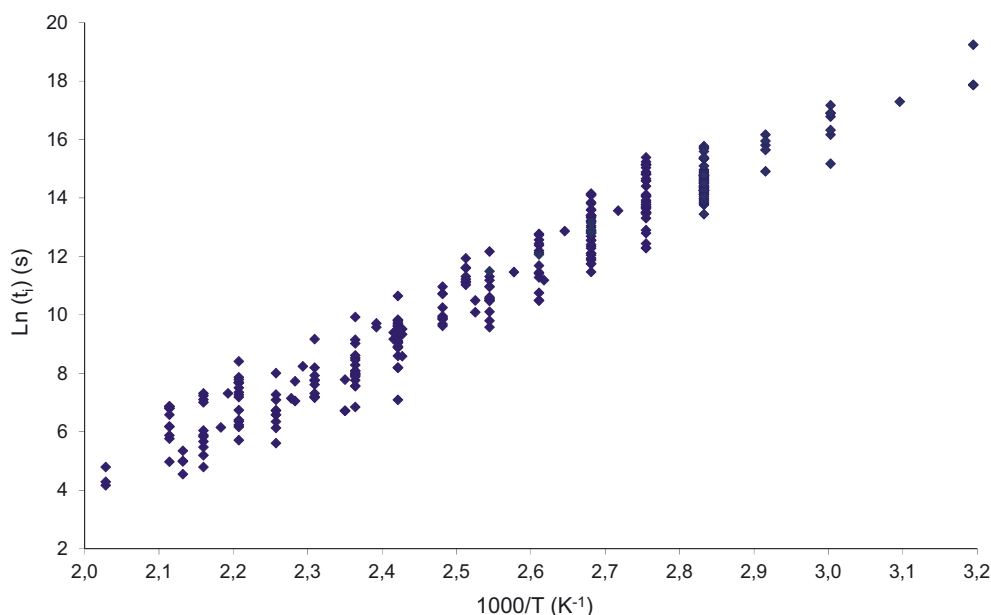
Certes, le PE comporte des irrégularités structurales de toutes sortes, et ces irrégularités structurales affectent la cinétique d'oxydation, mais il s'agit d'une influence du second ordre, le PE est avant tout un alcane normal. Ceci peut être vérifié par l'étude comparative d'échantillons dans lesquels les irrégularités structurales sont volontairement introduites de façon contrôlée, par exemple par copolymérisation. L'étude de l'oxydation radio-amorcée de copolymères éthylène-propylène [26] montre que l'introduction dans le PE de 10 % (fraction molaire) d'unités propylène, ce qui est considérable, entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation globale inférieure à 20 %, incertitude dont on se contenterait dans la plupart des tentatives de prédiction de durée de vie.

La modélisation cinétique permet d'expliquer, au moins en partie, l'existence de



**Fig. 6. Graphe d'Arrhenius des temps d'induction pour le PP non stabilisé. D'après Achimsky [23].**

*Fig. 6. Arrhenius plot of induction time for unstabilised PP. According to Achimsky [23].*



**Fig. 7. Graphe d'Arrhenius des temps d'induction pour le PE non stabilisé. D'après Khelidj [25].**

*Fig. 7. Arrhenius plot of induction time for unstabilised PE. After Khelidj [25].*

ce comportement quasi universel [18]. On peut démontrer que la principale source de dispersion (dans les homopolymères) est le processus d'amorçage. Celui-ci résulte essentiellement de la décomposition des hydroperoxydes (POOH) [7]. Même dans le cas le plus défavorable, où la concentration en POOH est assez élevée pour que la réaction soit bimoléculaire, le temps d'induction varie linéairement avec  $\log([POOH])$ .

Lorsque la concentration en POOH devient inférieure à un certain seuil, la décomposition bimoléculaire devient défavorisée

et la décomposition unimoléculaire devient la seule source de radicaux. Or, une propriété importante de l'amorçage par décomposition unimoléculaire des POOH est que le temps d'induction tend à devenir indépendant de la concentration initiale en POOH lorsque celle-ci diminue :

$$t_i \rightarrow t_{i0} \quad \text{quand} \quad [POOH]_0 \rightarrow 0.$$

Le comportement reste le même quelle que soit la source (« homéopathique ») de radicaux initiale (impuretés réactives, complexes polymère-oxygène, arrachement

**Tableau 2. Familles de produits d'oxydation des polymères hydrocarbonés et leur principale zone d'absorption dans le spectre IR.**

*Table 2. Families of oxidation products in hydrocarbon polymers and their main absorption zone in IR spectrum.*

Famille	Présence de -OH	Présence de >C=O	Groupements	Zone d'absorption IR
A	oui	non	Alcools	$3500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$
			Hydroperoxydes	$3500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$
B	non	oui	Cétones	$1720 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$
			Aldéhydes	$1740 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$
C	oui	oui	Acides	$1710 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$
			Peracides	
D	non	oui	Esters	$1740 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$
			Peresters	$\sim 1760 \text{ cm}^{-1}$
			Lactones	$\sim 1780 \text{ cm}^{-1}$
E	non	non	Ethers	$1100 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$
			Peroxydes	$1100 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$

d'hydrogène par l'oxygène, etc.). Dans tous les cas, les premiers actes chimiques conduisent à des POOH et la décomposition de ces derniers prend rapidement le rôle prédominant.

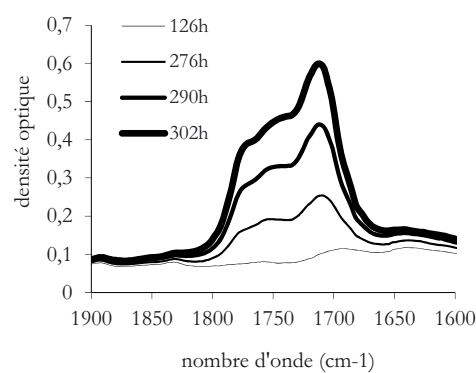
On comprend désormais mieux les résultats représentés sur les figures 6 et 7. La limite supérieure du nuage de points correspond à la valeur asymptotique  $t_{i0}$  (dont l'existence n'allait pas de soi). L'épaisseur du nuage de points correspond à une variation de  $[\text{POOH}]_0$  de plusieurs décades. Elle est limitée dans sa partie inférieure par les exigences pratiques en termes de pureté et de stabilité minimale.

Ces études nous conduisent à une conclusion claire : pour un polymère générique, il existe un comportement cinétique quasi universel, la variabilité des structures n'est donc pas un argument opposable aux tentatives de modélisation.

## 1.2 Diversité des produits d'oxydation

On peut arbitrairement ranger les produits d'oxydation des substrats hydrocarbonés en cinq familles (Tab. 2).

Considérons le schéma mécanistique de la figure 5. Dans le cas le plus simple, il devrait conduire à trois ou quatre produits stables différents : l'amorçage donne toujours de l'eau, la propagation donne exclusivement un hydroperoxyde et la terminaison donne, soit un peroxyde par couplage, soit une cétone et un alcool par dismutation. En rangeant l'eau dans la famille A, on voit que les familles C et D ne sont pas représentées. Il est facile de voir que les produits de ces deux familles ne peuvent se former que via des réactions secondaires. Avant 1970, l'analyse, en particulier par spectrophoto-



**Fig. 8. Spectres IR d'un échantillon de PP dans la région de la vibration d'élongation des carbonyles à différents temps d'exposition dans l'air à 90 °C.**

*Fig. 8. IR spectra of a PP sample in the region of carbonyl stretching vibration after various exposure times in air at 90 °C.*

métrie IR (e.g. [15,27]) avait déjà montré que l'oxydation conduit à une diversité beaucoup plus grande que prévu de produits et que certains de ces produits, et non des moindres, comme les acides carboxyliques ou le  $\text{CO}_2$  appartiennent aux familles C et D. Si l'apparition de ces produits était retardée par rapport à celle des familles A, B ou E, on pourrait appliquer sans réserve le scénario correspondant au schéma de la figure 5.

Cependant, le  $\text{CO}_2$  et les produits comportant le groupement carboxyle apparaissent aussi tôt que les cétones ou alcools. On peut, par exemple, observer dans les spectres IR du PP oxydé que le pic à  $1760 \text{ cm}^{-1}$ , généralement attribué à des peresters ou à des lactones, en tous cas à coup sûr à des produits de réactions secondaires, apparaît pratiquement en même temps que le pic à  $1716 \text{ cm}^{-1}$  attribué aux cétones (Fig. 8).



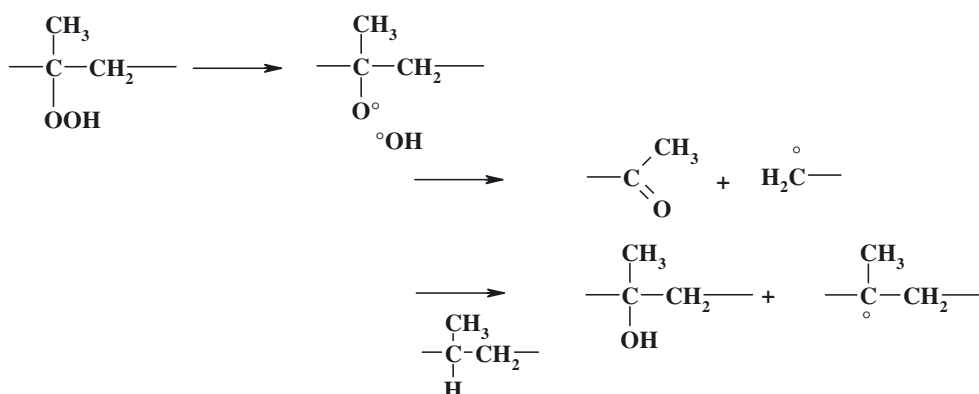
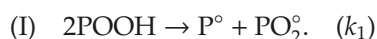


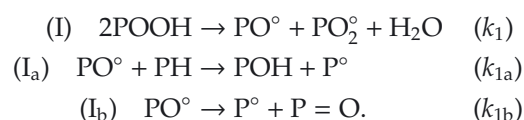
Fig. 9. Voies possibles de réarrangement d'un radical alkoxy ( $\text{PO}^\circ$ ) provenant de la décomposition d'un hydroperoxyde ( $\text{POOH}$ ).

Fig. 9. Possible pathways for rearrangement of an alkoxy radical ( $\text{PO}^\circ$ ) resulting from hydroperoxide ( $\text{POOH}$ ) decomposition.

L'une des hypothèses de base de la modélisation cinétique classique stipule que, l'analyse étant limitée aux faibles taux de conversion (fraction molaire des unités monomères affectées par l'oxydation) : (i) les réactions secondaires (d'oxydation des produits « primaires » de réaction) sont négligeables ; (ii) la concentration en substrat, c'est-à-dire en unités structurales réactives, peut être considérée constante. Les résultats expérimentaux illustrés sur la figure 8 semblent incompatibles avec cette hypothèse. Remarquons par ailleurs que l'apparition précoce de produits secondaires d'oxydation ne semble explicable que par une localisation du phénomène dans des micro-domaines où le taux local de conversion pourrait être élevé alors que le taux moyen est faible. Nous nous heurtons donc au double problème de l'hyper-complexité et de l'hétérogénéité. Ce dernier point sera traité dans le paragraphe suivant. Considérons d'abord le problème de la grande variété de produits. Un schéma simple peut-il s'appliquer à un processus conduisant à de nombreux produits différents ? Un début de réponse peut être apporté par l'exemple de l'amorçage du schéma standard de la figure 5 :



En réalité, il s'agit d'une réaction bilan qui se décompose comme suit :



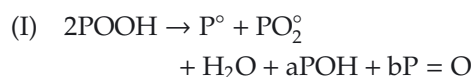
Les réactions  $I_a$  et  $I_b$  sont compétitives. Elles sont par ailleurs plus rapides, de plusieurs



Fig. 10. Radicaux  $\text{P}^\circ$  résultant de la propagation (à gauche) et du réarrangement des  $\text{PO}^\circ$  (à droite) dans le cas du PP.

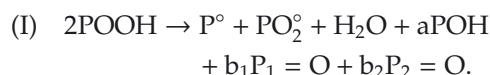
Fig. 10.  $\text{P}^\circ$  radicals resulting from propagation (left) or  $\text{PO}^\circ$  rearrangement (right) in PP.

ordres de grandeur, que la réaction I. C'est donc cette dernière qui gouverne la vitesse d'amorçage et l'on est fondé à écrire l'équation bilan :



où  $\text{P}=\text{O}$  est une cétone et où les coefficients  $a$  et  $b$  dépendent du rapport de constantes de vitesse ( $k_{1a}/k_{1b}$ ). Cependant, la réaction  $I_b$  est un réarrangement par coupure  $\beta$  qui peut lui-même emprunter au moins deux voies distinctes, donc conduire à deux cétones différentes  $\text{P}_1=\text{O}$  et  $\text{P}_2=\text{O}$  (Fig. 9).

L'équation bilan doit alors être réécrite :



Cette écriture comporte cependant une hypothèse implicite : les radicaux  $\text{P}^\circ$  résultant du réarrangement sont considérés équivalents à ceux résultant de la propagation par arrachement d'hydrogène au polymère (Fig. 10).

Les radicaux provenant de la propagation sont en très grande majorité tertiaires car les radicaux  $\text{PO}_2^\circ$ , relativement peu réactifs, sont sélectifs. Les radicaux résultant du



réarrangement par coupure  $\beta$  sont primaires. Leur réactivité est certainement différente de celle des radicaux tertiaires, mais, soit ils sont destinés à réagir avec l'oxygène et la vitesse de cette réaction (très rapide) a peu d'influence sur le cours de la cinétique globale, soit, en défaut d'oxygène, ils s'isomérisent très rapidement en radicaux tertiaires par voie intra (migration 1–2 d'hydrogène) ou intermoléculaire (arrachement d'hydrogène). Dans tous les cas, leur rôle cinétique ne devrait pas être trop différent de celui des  $P^\circ$  tertiaires. Par contre, ils constituent une nouvelle source de diversité des produits finaux d'oxydation car ils sont précurseurs d'hydroperoxydes, d'alcools primaires et d'aldéhydes.

On voit qu'un ensemble plus ou moins complexe de réactions élémentaires peut se réduire, dans l'analyse cinétique, à une réaction bilan unique produisant une variété plus ou moins grande de produits. On rencontrera en particulier cette situation lorsqu'une réaction relativement lente est suivie d'une cascade de réactions relativement rapides. Alors ces dernières peuvent être considérées comme « transparentes ». C'est ainsi que les radicaux hydroxy ( $HO^\circ$ ) ou alkoxy ( $PO^\circ$ ), beaucoup plus réactifs que les radicaux peroxy ( $PO_2^\circ$ ) sont considérés comme « transparents », ils n'apparaissent pas dans les schémas mécanistiques, bien que leurs produits de réaction soient pris en compte.

En définitive, l'hypothèse selon laquelle, dans un processus d'oxydation comportant un grand nombre d'actes élémentaires, seul un petit nombre d'entre eux joue un rôle significatif dans la cinétique, n'est pas déraisonnable. Cependant, le problème de la formation de produits des familles C et D mérite un examen plus approfondi car ces produits résultent de réactions secondaires dont il reste à démontrer qu'elles sont sans influence sur la cinétique globale d'oxydation. Considérons par exemple la formation de  $CO_2$ . Selon un schéma relativement consensuel, il pourrait résulter, comme les acides, de la décomposition de peracides, donc d'une séquence relativement longue de réactions, toutes rapides (Fig. 11).

L'aldéhyde  $P-CO-H$  est très réactif, il peut donc se transformer rapidement en peracide. Les peracides sont eux-mêmes nettement plus instables que les peroxydes tertiaires, au point que certains auteurs [28] ont supposé qu'ils jouaient un rôle important dans la cinétique d'oxydation. Cependant,

les peracides sont toujours les produits de la décomposition des hydroperoxydes tertiaires, c'est donc ce dernier processus qui devrait gouverner la cinétique globale. Assimiler un peracide à un hydroperoxyde tertiaire dans la modélisation cinétique va certainement entraîner une sous-estimation de la vitesse d'amorçage, mais l'erreur correspondante devrait être du second ordre.

Pour conclure ce paragraphe, un processus d'oxydation peut comporter un grand nombre de réactions élémentaires, néanmoins sa cinétique globale peut n'être gouvernée que par quelques-unes de ces réactions. La variété des produits d'oxydation n'est donc pas un argument opposable, a priori, aux tentatives de modélisation.

## 2 Hétérogénéité

On connaît principalement deux types d'hétérogénéité de l'oxydation, respectivement liées à un contrôle de la cinétique par la diffusion de l'oxygène et à la morphologie :

*Le contrôle par la diffusion de l'oxygène* se traduit par l'existence de gradients d'oxydation dans la zone superficielle des échantillons et, éventuellement, par une structure peau/cœur contrastée, avec des conséquences sur le comportement mécanique [29]. Cependant, des voies de modélisation cinétique du couplage diffusion/réaction existent dans différents domaines de la science des matériaux et, dans le cas de l'oxydation des polymères, depuis les années 1980 [13,20,21]. Ce type d'hétérogénéité n'est donc pas un obstacle.

### 2.1 L'hétérogénéité morphologique

Dans les polymères semi-cristallins, par exemple, l'hétérogénéité morphologique affecte directement le cours de l'oxydation puisque, la phase cristalline étant totalement imperméable à l'oxygène, l'oxydation est confinée dans la phase amorphe. Si l'oxydation était homogène dans la totalité de la phase amorphe, l'hétérogénéité morphologique ne poserait pas de problème de modélisation cinétique, il suffirait de traduire les concentrations macroscopiques  $C_m$  en concentrations locales  $C$  :  $C = C_m / (1 - x_c)$ , où  $x_c$  est le taux de cristallinité.

L'existence d'une structure sphérolitique entraîne cependant l'éventualité d'une différence de réactivité entre phase amorphe

PP (polypropylène)	→ POOH	(hydroperoxyde tertiaire)
POOH	→ PO°	(décomposition des POOH)
PO°	→ P-CO-CH <sub>3</sub> + P-CH <sub>2</sub> °	(coupure β du PO°)
P-CH <sub>2</sub> ° + O <sub>2</sub>	→ P-CH <sub>2</sub> -OO°	
P-CH <sub>2</sub> -OO° + PO <sub>2</sub> °	→ P-CO-H + POH + O <sub>2</sub>	(terminaison)
P-CO-H + PO <sub>2</sub> ° (+ O <sub>2</sub> + PH)	→ P-CO-OOH + ...	
P-CO-OOH	→ P-CO-O° + HO°	
P-CO-O°	→ P° + CO <sub>2</sub>	
P-CO-O° + PH	→ P-CO-OH + P°	

**Fig. 11. Mécanisme présumé de formation du CO<sub>2</sub>.**

*Fig. 11. Presumed mechanism for CO<sub>2</sub> formation.*

interlamellaire et phase amorphe intersphérolitique, cette dernière étant plus riche en défauts de structure et en impuretés. Certains auteurs ont effectivement observé une telle différence [16, 30], cependant son importance doit être relativisée pour les raisons suivantes :

- premièrement, le contraste entre les deux phases amorphes est d'autant plus fort que le diamètre des sphérolites est élevé, mais les morphologies à gros sphérolites sont en général défavorables sur le plan mécanique et sont donc évitées sur le plan pratique ;
- deuxièmement, le fait que les deux phases ont une réactivité différente devrait se traduire par l'existence de deux phases dans la cinétique d'oxydation, or rien de tel n'est généralement observé ;
- troisièmement, on verra plus loin que l'analyse des distributions de masses molaires permet en général de conclure à l'absence, à un niveau mesurable, de ce type d'hétérogénéité.

Un troisième type d'hétérogénéité a souvent été imaginé et utilisé comme argument contre la modélisation bien qu'il n'ait jamais été observé expérimentalement.

## 2.2 L'hétérogénéité « nanoscopique » liée à la faible mobilité moléculaire

L'idée est la suivante : en phase « solide », l'oxydation se propage essentiellement par des macro-radicaux et ceux-ci sont peu mobiles. La propagation va donc s'effectuer au voisinage immédiat des sites d'amorçage.

On s'attend à ce que l'oxydation soit confinée dans des micro-domaines au sein desquels elle peut rapidement atteindre des taux de transformation élevés, d'où la présence de produits secondaires (peracides, peresters, CO<sub>2</sub>, etc.). Dans un tel cas, c'est la croissance des micro-domaines qui va déterminer l'augmentation du taux d'oxydation moyen. La notion de concentration moyenne perd tout sens et les concentrations locales varient fortement à des échelles inaccessibles par les moyens d'analyse disponibles.

Dans les années 1990, George [5, 31] et Gugumus [6] convaincus de l'impossibilité d'appliquer la démarche classique, proposent des modèles « hétérogènes ». Ces modèles sont brièvement décrits ci-dessous. Ces modèles sont supposés décrire l'évolution dans le temps du taux d'avancement moyen de l'oxydation, intégré sur un volume largement supérieur au volume supposé des micro-domaines. Les deux modèles s'inspirent de travaux réalisés dans d'autres domaines sur des processus hétérogènes et sont capables de générer des courbes semblables aux courbes cinétiques expérimentales malgré leur relative simplicité mathématique.

Ces modèles appellent cependant les remarques suivantes :

- Les équations ne comportent qu'une seule variable : le temps. En cela, elles ne diffèrent pas des modèles classiques homogènes. Gugumus observe que son modèle « hétérogène » est identique à un modèle homogène, mais sans associer ce dernier à un schéma mécanistique. Ceci avait pourtant été réalisé 46 ans auparavant par Tobolsky et al. [3] pour décrire l'accumulation d'hydroperoxydes dans

le cas d'un amorçage exclusif par décomposition bimoléculaire des POOH. L'équation est strictement la même, mais l'avantage de la cinétique homogène est que l'on peut envisager de déterminer les paramètres (liés de façon explicite aux constantes de vitesse élémentaires) par une méthode indépendante. Selon notre expérience, il n'est pas possible de conclure sur le degré d'hétérogénéité de l'oxydation sur la base d'un simple examen de la courbe, la confrontation avec un modèle est nécessaire.

### **Le modèle « infectieux » de Celina et George [5]**

Selon Celina et George, le polymère comporte une fraction  $p_r$  de sites réactifs (oxydables), une fraction  $p_i$  de sites en cours d'oxydation et une fraction  $p_d$  de sites totalement oxydés (« morts »). On a donc :

$$p_r \rightarrow p_i \rightarrow p_d.$$

Ces fractions sont liées au temps par les équations différentielles suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dp_i}{dt} + \frac{dp_r}{dt} + \frac{dp_d}{dt} &= 0. \\ \frac{dp_r}{dt} &= -bp_r p_i \\ \frac{dp_d}{dt} &= ap_i \end{aligned}$$

où  $a$  et  $b$  ont la dimension de l'inverse d'un temps ( $s^{-1}$ ).

On peut se représenter le phénomène comme un feu de forêt à plusieurs foyers. Pour chaque foyer, on a un domaine complètement carbonisé ( $p_d$ ) entouré d'une frange en combustion ( $p_i$ ), elle-même entourée de forêt intacte ( $p_r$ ).

### **Le modèle de Gugumus [6]**

En fait, ce modèle a été élaboré pour simuler des phénomènes tels que la dynamique de populations ou la propagation d'épidémies et transposé par Gugumus au problème de l'oxydation hétérogène. Son avantage sur le modèle de Celina et George est de pouvoir simuler des processus présentant une phase d'incubation/induction.

L'évolution du nombre  $n$  de sites oxydés est ici représentée par une unique équation :

$$\frac{dn}{dt} = an - bn^2$$

où le nombre  $N$  de sites oxydables est  $N = a/b$ .

Dans l'idéal, un modèle hétérogène devrait comporter des variables d'espace permettant de décrire l'hétérogénéité. Il faudrait appliquer les schémas classiques à l'analyse de tels systèmes, en couplant diffusion et réaction pour chaque acte élémentaire, ce qui implique de connaître le coefficient de diffusion de chaque espèce réactive, y compris des macro-radicaux. Emmanuel et Buchachenko [32] ont accompli la première étape de cette démarche consistant à déterminer le coefficient de diffusion de quelques radicaux, mais nous sommes encore loin, en 2010, d'une modélisation de la croissance de micro-domaines oxydés à partir d'une « carte » des sites d'amorçage, dans une matrice polymère.

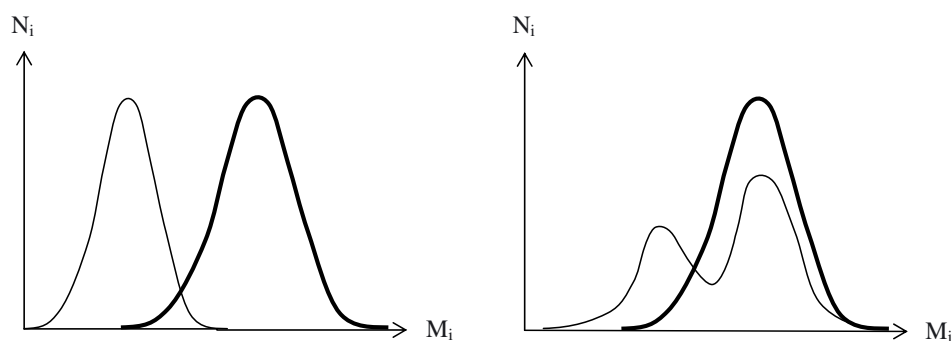
(b) L'hétérogénéité nanoscopique est postulée mais pas démontrée, ce qui est d'ailleurs extrêmement difficile par des méthodes directes de microscopie ou de diffusion des rayonnements, compte tenu de la coexistence de plusieurs types d'hétérogénéité liés à la morphologie, à la distribution du volume libre dans la phase amorphe, etc. Il faut donc rechercher des méthodes indirectes. Nous en connaissons au moins deux : une liée à l'analyse des distributions de masses molaires, l'autre liée à l'analyse cinétique.

## **3 Hétérogénéité et distribution des masses molaires**

Considérons le cas le plus fréquent de dégradation oxydante par coupure statistique de chaîne à taux de transformation raisonnablement faible. Considérons deux cas extrêmes : le cas d'une dégradation homogène et le cas d'une dégradation confinée dans des micro-domaines isolés dans une matrice non dégradée (Fig. 12). Dans le premier cas, si la distribution est initialement unimodale, elle reste unimodale. Les équations liant les masses molaires moyennes en poids  $M_w$  et en nombre  $M_n$  au nombre  $S$  de moles de coupures par unité de masse sont connues depuis longtemps [19] :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = S \quad \text{et} \quad \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{S}{2}.$$

Dans le système ci-dessus, la première équation est vraie pour tout processus de coupure de chaîne, homogène ou non. La deuxième



**Fig. 12. Allure schématique de l'effet de coupures de chaînes sur la distribution des masses molaires dans le cas d'un échantillon d'IP initial supérieur à 2, subissant une dégradation homogène (à gauche) et dans le cas d'une dégradation hétérogène (à droite). Trait gras : distribution initiale. Trait fin : distribution après dégradation.**

*Fig. 12. Schematic shape of the effect of chain scission on molar mass distribution in case of initial polydispersity index  $>2$  undergoing homogeneous (left) or heterogeneous (right) degradation. Thick curve: initial distribution. Thin curve: distribution for degraded sample.*

équation, par contre, est propre à un processus de coupure aléatoire homogène. Elle indique que, si tous les maillons de la chaîne sont équiréactifs, une chaîne a d'autant plus de chances de se rompre qu'elle est plus longue.

On peut en déduire que l'indice de polymolécularité IP augmente si, initialement,  $IP < 2$  et diminue si, initialement,  $IP > 2$ . Dans les deux cas, il tend vers 2. C'est cette variation qui nous permettra en général de reconnaître un processus de coupure homogène d'un processus hétérogène.

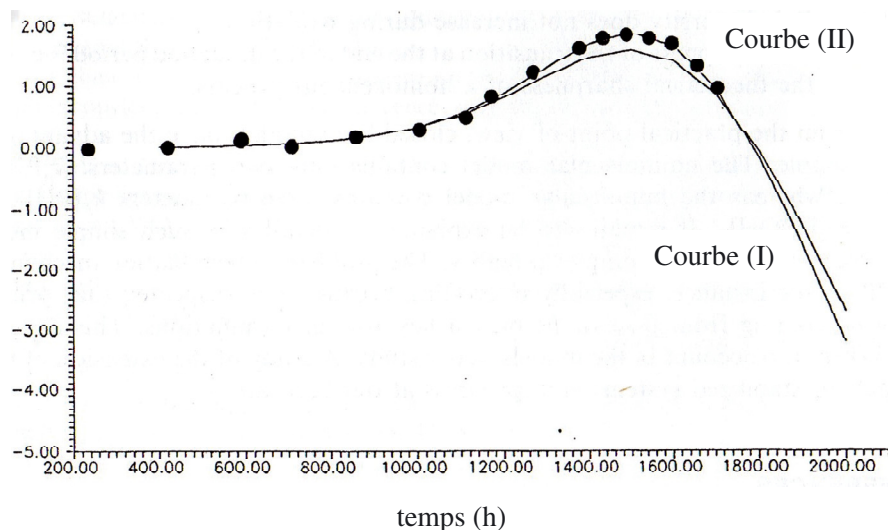
Dans le deuxième cas, si la distribution initialement unimodale, devient bimodale, elle comporte une composante majoritaire non modifiée et une composante à plus faible masse molaire dont l'importance augmente progressivement. Dans un tel cas, on peut s'attendre à ce que le vieillissement affecte certaines propriétés sans que  $M_w$  ait subi de variations importantes. En effet, schématiquement, à faible nombre de coupures, une diminution de  $M_w$  indique l'existence d'une dégradation distribuée dans la totalité du volume de l'échantillon.

#### 4 Hétérogénéité et « polychronalité »

Emanuel et Buchachenko [32] utilisent le concept de « polychronalité » pour analyser l'influence de l'hétérogénéité sur la cinétique d'oxydation. Une constante de vitesse ne serait plus caractérisée par une valeur numérique unique mais par une distribution de valeurs dont la largeur, nulle dans un liquide, serait d'autant plus grande, dans un

solide, que ce dernier serait plus inhomogène. Cette propriété devrait se manifester de façon particulièrement sensible lorsque la cinétique comporte des épisodes non monotones, dont la durée peut être clairement définie. On s'attend à ce que le phénomène s'étale dans le temps lorsque le degré d'inhomogénéité augmente et que les « accidents » des courbes cinétiques soient moins marqués.

L'oxydation de films en polypropylène se traduit par une variation non monotone de masse, liée à la variation de la longueur de chaîne cinétique  $\Lambda$  pendant la période d'induction.  $\Lambda$  est relativement élevée au début de l'exposition. Ainsi, la prise de masse, liée à l'incorporation d'oxygène lors de la propagation de la réaction en chaîne, prédomine sur la perte de masse liée à l'amorçage. Cependant  $\Lambda$  diminue et tend vers 1 vers la fin de la période d'induction. Alors, la masse passe par un maximum, puis la perte de masse devient prédominante. Nous disposons d'un modèle cinétique rendant bien compte de ce comportement. Il était dès lors possible de simuler une inhomogénéité de la façon suivante [8] : l'échantillon est divisé en  $N$  micro-volumes. Toutes les constantes de vitesse élémentaires sauf une (par exemple la constante de vitesse d'amorçage  $k_1$ ) prennent la même valeur dans tout le volume. Les éléments de volume sont affectés de valeurs de  $k_1$  différentes, distribuées selon une statistique Gaussienne caractérisée par un écart type  $\Delta k_1$ . La variation globale de masse est obtenue par sommation des variations élémentaires. L'application numérique (Fig. 13) montre que l'écart type doit pratiquement être réduit à zéro



**Fig. 13.** Variation de masse lors de l'oxydation à 60 °C dans l'air de films de PP non stabilisé. Les points sont les résultats expérimentaux. Les courbes sont les simulations dans le cas d'un amorçage bimoléculaire. Les deux courbes ne diffèrent que par l'écart type sur la concentration initiale en hydroperoxydes :  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  pour la courbe I et  $2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  pour la courbe II.

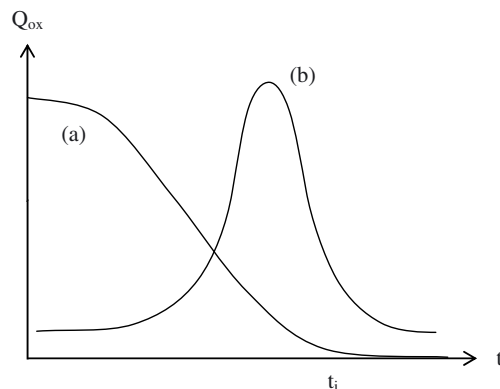
*Fig. 13.* Mass variation for unstabilised PP films exposed in air at 60 °C. The points are experimental results. The curves are model simulations in the case of bimolecular initiation. Both curves differ only by the standard deviation on initial hydroperoxide concentration:  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  for curve I and  $2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  for curve II.

pour que la courbe simulée s'approche de la courbe expérimentale. Autrement dit, la cinétique quasi « isochronale » traduit une oxydation homogène.

Dans certains cas, la très forte accélération observée à la fin de la période d'induction peut être considérée comme une indication du caractère homogène de l'oxydation. En effet, un changement rapide de vitesse n'est possible que si tous les éléments de volume de l'échantillon sont « en phase ».

On peut avoir une approche semi-quantitative de l'« isochronalité », autrement dit de l'homogénéité en considérant la dérivée seconde de la courbe cinétique. Dans le cas de l'amorçage unimoléculaire, l'auto-accélération est progressive, la dérivée seconde est maximale au début de l'exposition, elle ne constitue donc pas un critère d'homogénéité idéal. Dans le cas de l'amorçage bimoléculaire, par contre, la dérivée seconde est maximale à la fin de la période d'induction (Fig. 14) [33]. La comparaison des largeurs du maximum de la courbe expérimentale et de la courbe simulée par le modèle permet d'apprécier le degré d'homogénéité. Ici également, les données expérimentales relatives à la thermo-oxydation du PP à l'état solide montrent le caractère homogène de l'oxydation.

L'existence d'un comportement quasi universel pour une famille chimique comme celle des polypropylènes ou celle des poly-



**Fig. 14.** Allure des dérivées secondes des courbes cinétiques dans les cas d'un amorçage unimoléculaire (a) et d'un amorçage bimoléculaire (b).

*Fig. 14.* Shape of second derivatives of kinetic curves in cases of unimolecular (a) or bimolecular initiation (b).

éthylènes (Figs. 6 et 7) semble indiquer que le comportement est déterminé par la structure chimique et paraît peu compatible avec une propagation hétérogène de l'oxydation.

## 5 Conclusion

L'oxydation des polymères résulte d'un processus radicalaire en chaîne ramifiée, contrôlé par la diffusion de l'oxygène. La relative complexité du schéma cinétique a longtemps découragé les tentatives de



modélisation. Les arguments les plus courants à l'encontre de la modélisation étaient fondés sur l'hyper-complexité du phénomène, révélée en particulier par la grande diversité des produits de réaction, et sur une supposée hétérogénéité de la réaction à petite échelle.

En ce qui concerne l'hyper-complexité, nous avons tenté de montrer qu'elle pouvait être réduite dans certains cas où seul un petit nombre de réactions élémentaires joue un rôle clé sur le plan de la cinétique. Dans le cas des polymères hydrocarbonés saturés (polyoléfines par exemple), un modèle dérivé d'un schéma mécanistique comportant 6 ou 7 réactions permet de décrire tous les aspects, sans exception, du comportement cinétique de ces polymères. Selon le principe épistémologique d'économie, ce modèle est le meilleur possible car il comporte le minimum d'hypothèses et de paramètres ajustables.

En ce qui concerne l'hétérogénéité à l'échelle nanoscopique, dans le cas du polypropylène, qui fait l'objet du débat entre experts, l'analyse des distributions de masses molaires ne permet pas de l'observer et se révèle par contre compatible avec les prédictions théoriques relatives à une dégradation homogène. Bien sûr, il est toujours possible d'imaginer la coexistence de deux modes de dégradation, l'un homogène détectable par la variation de masse moléculaire, l'autre se traduisant par l'apparition d'hétérogénéités dont la taille et la concentration seraient si faibles qu'elles échapperaient à l'analyse. Cependant, des relations claires entre diminution de  $M_w$  et chute des propriétés à la rupture montrent bien que c'est la dégradation liée à l'oxydation homogène qui est responsable de la fragilisation [34].

Nous disposons désormais de modèles cinétiques permettant la prédiction d'une variété de grandeurs, par exemple : la concentration en hydroperoxydes déterminée par analyse chimique, la concentration en carbonyles déterminée par spectrophotométrie IR, les masses molaires moyennes déterminées par chromatographie d'exclusion stérique et le profil de concentration des produits d'oxydation déterminé par toutes sortes de cartographies (IR, micro ou nano-indentation, etc.). Si les prédictions du modèle s'accordent avec les données expérimentales relatives à ces grandeurs, on peut considérer que la dégradation est homogène et que le modèle est validé.

Bien entendu, toute généralisation des résultats obtenus principalement sur polyoléfines, serait abusive. On ne peut raisonnablement exclure l'existence de cas où l'oxydation serait réellement hyper-complexe et/ou hétérogène. En ce qui concerne l'hétérogénéité, on a vu qu'il était possible de la détecter à partir d'une analyse de la distribution des masses molaires, dans le cas de polymères linéaires subissant des coupures de chaînes. Dans le cas (rare) de polymères subissant une réticulation ou dans le cas de réseaux (élastomères vulcanisés, thermodurs), une dégradation hétérogène se traduirait par une variation de la distribution spatiale de la densité de réticulation, caractéristique à laquelle nous n'avons pas accès avec des méthodes de routine. Dans le cas de thermodurs, cependant, la dégradation homogène devrait conduire à une diminution de la température de transition vitreuse et la dégradation hétérogène devrait conduire à un dédoublement de la transition vitreuse avec une composante à haute température correspondant à la matrice non dégradée ou dégradée de façon homogène et une composante à basse température correspondant aux domaines dégradés. Cette méthode, peu efficace dans le cas des élastomères, devrait être d'autant plus sensible que la température de transition vitreuse est plus élevée [17].

## Références

- [1] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, J. Verdu, *Matériaux & Techniques* **95** (2007) 167-177
- [2] J. Verdu, X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, *J. Test. Eval. (ASTM)* **35** (2007) 289-296
- [3] A.V. Tobolsky, D.J. Metz, R.B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 1942-1952
- [4] N.N. Semenov, *Some problems in chemical kinetics and reactivity*, Vols. 1 et 2, Pergamon Press, Londres, 1959
- [5] M. Celina, G.A. George, *Polym. Degrad. Stab.* **40** (1993) 323-335
- [6] F. Gugumus, *Polym. Degrad. Stab.* **52** (1996) 131-144, 145-157, 159-170
- [7] L. Audouin, V. Gueguen, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **33** (1995) 921-927
- [8] L. Audouin, L. Achimsky, J. Verdu, *Kinetic modelling of low temperature oxidation of hydrocarbon polymers*, dans *Handbook of Polymer Degradation*, 2<sup>e</sup> édition, édité par S. Halim Hamid, Marcel Dekker, New York, Chap. 20, pp. 727-763, 2000
- [9] J.L. Bolland, *Proc. R. Soc. A* **186** (1946) 218-236
- [10] G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4583-4590



- [11] L.M. Rincon-Rubio, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.* **74** (2001) 177-188
- [12] C. Decker, F.R. Mayo, H. Richardson, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **11** (1973) 2879-2898
- [13] A.V. Cunliffe, A. Davis, *Polym. Degrad. Stab.* **4** (1982) 17-37
- [14] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, *Int. J. Chem. Kin.* **38** (2006) 666-676
- [15] J.P. Luongo, *J. Appl. Polym. Sci.* **3** (1960) 302-309
- [16] M. Mucha, K. Kryszewski, *Colloid Polym. Sci.* **258** (1980) 743-752
- [17] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 2002
- [18] E. Richaud, X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, *Int. J. Chem. Kinet.* **40** (2008) 769-777
- [19] O. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn* **13** (1958) 198-206 ; **13** (1968) 1451-1464
- [20] T. Seguchi, K. Arakawa, W. Hayakawa, Y. Watanabe, I. Kuryama, *Radiat. Phys. Chem.* **17** (1981) 195-201
- [21] T. Seguchi, K. Arakawa, W. Hayakawa, Y. Watanabe, I. Kuryama, *Radiat. Phys. Chem.* **19** (1982) 321-327
- [22] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.* **57** (1997a) 231-240
- [23] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, *Polym. Degrad. Stab.* **58** (1997b) 283-289
- [24] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.* **80** (2003) 67-74
- [25] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, V. Prunier, *Polym. Degrad. Stab.* **91** (2006) 1593-1597, 1598-1605
- [26] X. Colin, E. Richaud, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, *Radiat. Phys. Chem.* **79** (2010) 365-370
- [27] J.H. Adams, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **8** (1970) 1077-1090
- [28] P. Gijsman, J. Hennekens, J. Vincent, *Polym. Degrad. Stab.* **42** (1993) 95-105
- [29] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, J.C.M. De Bruijn, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 569-583
- [30] D.J. Lacey, V. Dudler, *Polym. Degrad. Stab.* **51** (1996) 101-108, 109-113, 115-124
- [31] M. Celina, G.A. George, *Polym. Degrad. Stab.* **50** (1995) 89-99
- [32] N.M. Emanuel, A.L. Buchachenko, *Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilisation*, VNU Science Press, Utrecht, Pays-Bas, 1987
- [33] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.* **86** (2004) 309-321
- [34] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 6999-7012